

jp64001770/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1989-001770 JAPIO
TITLE: RESIN COMPOSITION FOR POWDER COATING
INVENTOR: SAKAI MAKIKO; MATSUNAGA NOBUHIRO; YAMAMOTO SHIGEO;
IZUMITANI TOSHIHIRO
PATENT ASSIGNEE(S): NIPPON ESTER CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 64001770	A	19890106	Showa	C09D005-03

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1987-155946 19870623
ORIGINAL: JP62155946 Showa
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1987-155946 19870623
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1989
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C09D005-03
SECONDARY: C09D003-72

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled easily producible composition composed of two kinds of polyester components having specific hydroxyl values and a blocked isocyanate hardener and giving a (semi)matte coating film having excellent mechanical strength.
CONSTITUTION: The objective composition is composed of (A) a non-gelatinized polyester having a hydroxyl value of $\geq 1,200 \text{g-eq/10}^6 \text{g}$, (B) a polyester having a hydroxyl value of $200 \sim 1,000 \text{g-eq/10}^6 \text{g}$ and (C) a blocked isocyanate hardener, wherein the weight ratio (A/B) is $70/30 \sim 10/90$ and each polyester satisfies the formula [t(A) and t(B) are gel times of the components A and B, respectively].
COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-1770

⑪ Int. Cl.⁴C 09 D 5/03
3/72

識別記号

PNQ
PHQ

庁内整理番号

6845-4J
7224-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 粉体塗料用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭62-155946

⑯ 出 願 昭62(1987)6月23日

⑰ 発 明 者	坂 井	満 喜 子	愛知県岡崎市日名中町1-16
⑰ 発 明 者	松 永	伸 洋	愛知県安城市今池町2-1-1
⑰ 発 明 者	山 本	茂 雄	愛知県岡崎市明大寺町字藤吾ヶ入15-41
⑰ 発 明 者	泉 谷	利 弘	愛知県岡崎市戸崎町牛轡25-17
⑰ 出 願 人	日本エステル株式会社		愛知県岡崎市日名北町4番地1
⑰ 代 理 人	弁理士 児玉 雄三		

明 細 書

1. 発明の名称

粉体塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水酸基価が $1200 \text{ g eq} / 10^6 \text{ g}$ 以上の実質的にゲル化していないポリエステル(A)、水酸基価が $200 \sim 1000 \text{ g eq} / 10^6 \text{ g}$ のポリエステル(B)及びブロック化イソシアネート系硬化剤とからなり、ポリエステル(A)及びポリエステル(B)の配合比が重量比で70:30ないし10:90であり、かつ各々のポリエステルが下記式(I)を満足するものである粉体塗料用樹脂組成物。

$$|t(A) - t(B)| > 3 \text{ (分)} \quad (I)$$

(但し、 $t(A)$ 、 $t(B)$ はそれぞれポリエステル(A)及びポリエステル(B)のゲル化時間を示す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半艶消し塗膜を与える粉体塗料用樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

現在、粉体塗料としては、エポキシ系、アクリル系、ポリエステル系のものが主に知られているが、その中でもポリエステル系粉体塗料、特にイソシアネート硬化の、末端が主にヒドロキシル基のポリエステルからなる粉体塗料は、耐候性、耐食性、機械的強度に優れた、バランスのとれた塗料として知られている。

粉体塗料は現在、家電、自動車、建材をはじめ、多くの分野で使用されているが、塗装された塗面は、美的観点から光沢が要求される場合(60°鏡面光沢度90~100%程度)と、艶消し(30%程度以下)又は半艶消し(30~70%程度)が要求される場合がある。従来、このような艶消し粉体塗料を調製する方法としては、粒子の粗い顔料を多量に添加する方法や、ポリエステル粉体塗料とアクリル粉体塗料の二種類の粉体塗料をドライブレンドする方法(特公昭61-19668号公報)などが知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、粗粒子の顔料を多量に添加する

場合には、塗膜の平滑性や機械的強度が低下するという問題がある。また、二種類の粉体塗料をドライブレンドする方法は、一段階の塗料化で艶消し塗料を得ることができず、塗料製造コストが高くなると共に、ブレンドの不均一性や回収使用時のブレンド率の変化等の問題がある。

本発明は、このような問題を解決し、機械的強度に優れた半艶消しないし艶消し塗膜を与え、かつ簡便に製造しうる粉体塗料用樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、このような状況に対して、上記問題のない樹脂組成物を開発すべく研究を重ねた結果、特定の水酸基価を有するポリエステル樹脂を配合することにより、機械的強度、平滑性、耐曇性に優れた塗膜を与える半艶消しないし艶消し粉体塗料用樹脂組成物が簡便に得られることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、水酸基価が $1200\text{g eq}/10^6\text{g}$ 以上の実質的にゲル化していないポリエステル

なかったりする。

ポリエステル(A)は実質的にゲル化していないポリエステルであることが必要である。ここでいう「実質的にゲル化していないポリエステル」とは、一般的な粉砕機で粉砕可能であり、溶解時に流動性を有するものをいう。実質的にゲル化している場合、塗料化は困難であり、また、塗膜化したとき均一な表面にすることができない。

本発明においては、硬化剤として、塗膜の外観、低温硬化性などの観点からイソシアネート化合物、特にブロックイソシアネートを用いる。好ましいブロックイソシアネートとしては、ε-カプロラクタムでブロックされたイソホロンジイソシアネート、例えばヒュルス社製B-1065、B-1530等があげられる。そして、硬化剤の使用量は、ポリエステル樹脂の水酸基量にはほぼ対応する官能基量とするのが適当であり、好ましくは1.0:0.8~1.0:1.2の範囲である。

本発明において、ポリエステル(A)と(B)のそれぞれのゲル化時間の差は前記式(1)を満足する範囲で

(2) (A)、水酸基価が $200\sim1000\text{g eq}/10^6\text{g}$ のポリエステル(B)及びブロック化イソシアネート系硬化剤とからなり、ポリエステル(A)及びポリエステル(B)の配合比が重量比で70:30ないし10:90であり、かつ、各ポリエステルが下記式(1)を満足するものである粉体塗料用樹脂組成物を要旨とするものである。

$$|t(A) - t(B)| > 3 \text{ (分)} \quad (1)$$

(但し、 $t(A)$ 、 $t(B)$ はそれぞれポリエステル(A)及びポリエステル(B)のゲル化時間を示す。)

本発明の樹脂組成物において、ポリエステル(A)の水酸基価は $1200\text{g eq}/10^6\text{g}$ 以上、好ましくは $2000\sim5500\text{g eq}/10^6\text{g}$ 、ポリエステル(B)の水酸基価は $200\sim1000\text{g eq}/10^6\text{g}$ とする必要がある。ポリエステル(A)の水酸基価が $1200\text{g eq}/10^6\text{g}$ 未満では良好な艶消し効果が得にくい。また、ポリエステル(B)の水酸基価が $200\text{g eq}/10^6\text{g}$ に満たないと、塗膜の表面に大きな凹凸が生じ、平滑性が低下する傾向があり、 $1000\text{g eq}/10^6\text{g}$ を越えると、塗膜の機械的強度が低下したり、艶消し効果が十分で

あることが必要であり、また、高度の艶消し塗面(後述する 60° 鏡面光沢度で20%以下)とするには5分以上とするのが好ましい。この範囲を外れる樹脂同志の配合では艶消し効果が十分でない。なお、本発明にいうゲル化時間とは、後述する方法により、ブラベンダー・プラスチューダーで求めた値を意味する。

本発明の樹脂組成物において、ポリエステル(A)とポリエステル(B)の配合重量比は70:30ないし10:90、好ましくは40:60ないし20:80である。この範囲以外の配合比では艶消し効果が十分でない。

本発明においては、ポリエステル(A)の水酸基価、ポリエステル(A)、(B)の配合比ならびにゲル化時間の差によって艶消し程度をコントロールすることが可能である。例えばポリエステル(A)の水酸基価が大体 $3000\text{g eq}/10^6\text{g}$ 以上で、ポリエステル(A)/(B)の配合比が3/7の場合、前記式(1)の左辺が3~4分である樹脂同志の配合とすると 60° 鏡面光沢度が50~60の半艶消し、同じく左辺が5分程

度では20位の艶消し、同じく左辺が6分以上では10以下の完全艶消しの塗面を得ることができる。

ポリエステル(A)のカルボン酸成分は特に限定されないが、テレフタル酸(以下TPAと略記する)あるいはイソフタル酸(以下IPAと略記する。)を主体とし、必要に応じて他の多価カルボン酸、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸や、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、また場合によってはトリメリット酸、ピロメリット酸などの三価以上のカルボン酸を少量含むものが適当である。また、アルコール成分としては、三官能性のアルコールが好ましく、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン(以下TPと略記する。)、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオールやグリセリンなどがあげられるが、必要に応じて他の二価アルコール、例えば、エチレングリコール(以下EGと略記する。)、ジエチレングリコール(以下DEGと略記する。)、2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール

ル化していないポリエステルとは前記したとおりのものであり、ゲル化させたものでは塗料化は不可能となる。さらに必要ならば、パラオキシ安息香酸、酒石酸のようなオキシカルボン酸を含んでもよい。

また、ポリエステル(A)及びポリエステル(B)の平均重合度は、粉体化が可能な4~50の範囲のものが好ましい。さらに、粉体塗料に用いるため、それらの軟化点は50~150℃の範囲のものが好ましい。軟化点が50℃未満では、粉体化した樹脂が凝集して固化し易く、耐ブロッキング性が劣る傾向があり、一方、150℃を越えると、混練温度を高くすることになり、塗料化時に硬化剤との反応が進み、結果として塗膜の平滑性や機械的強度が低下する傾向がある。

上記カルボン酸及び/又はそのアルキルエステルとアルコールを原料として使用して、公知のエステル化反応またはエステル交換反応を行った後、必要に応じて重縮合反応を行い、ポリエステル(A)及びポリエステル(B)を調製することができる。

(3) (以下NPGと略記する。)などの脂肪族グリコールや、ペンタエリスリトールなどの四価アルコールを少量含んでもよい。さらには、パラオキシ安息香酸、酒石酸のようなオキシカルボン酸を少量含んでもさしつかえない。

ポリエステル(B)のカルボン酸成分は、TPA及び/又はIPAを主体とするが、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの他の芳香族ジカルボン酸や、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸を必要に応じて量、共重合成分として使用することができる。また、アルコール成分としては、EG及びネオペンチルグリコールを主体とするが、DEG、1,2-プロパンジオールなど他の脂肪族グリコールを使用することができる。また、トリメチロールエタン、TP、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの三価以上のアルコール及び/又はトリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸などの三価以上のカルボン酸を、実質的にゲル化させない範囲内の量で使用することができる。実質的にゲ

このようにして得たポリエステル(A)と、ポリエステル(B)と、硬化剤を、ニードー又はロールを用いて70~150℃で混練することにより、本発明の粉体塗料用樹脂組成物を得ることができる。

本発明の樹脂組成物には、必要な場合、酸化チタン、カーボンブラックのような顔料や、硬化触媒、その他の添加剤を配合することができる。

(実施例)

次に、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明する。

なお、例中の特性値は次に示す方法で測定した。
平均重合度：ゲルパーミエーションクロマトグラフ法で求めた。

水酸基価：アセチル化を行った後、水酸化カリウム溶液で滴定して求めた。

軟化点：ホットペンチで加熱し、目視により求めた。

平滑性：塗膜の平滑性を目視により評価した。

60°鏡面光沢度：JIS K 5400に準じて求めた。

エンピツ硬度：JIS K 5400に準じて求めた。

促進耐侯性：JIS K 5400 に準じて求めた。(200 時間)

ゲル化時間：各ポリエステルに硬化剤（ヒュルス社製 B-1530）を水酸基と NCO の残基が等量となる量及び酸化チタン粉末を 33 重量部混合し、試料量 90g、温度 200℃ にてブラベンダー・プラスチューダー（ブラベンダー社製）で硬化曲線を求め、その変曲点までの時間をゲル化時間とした。

参考例 1〔ポリエステル(A)の調製〕

第 1 表に示す化合物を第 1 表に示す量ステンレス反応缶に仕込み、230℃ に加熱し、生成した水を連続的に反応系外に除去した。続いて減圧度を 600mmHg に 3 時間保ってポリエステル 1 を得た。なお、表中、DMT はジメチルテレフタレート、DMI はジメチルイソフタレートを示す。

参考例 2〔ポリエステル(A)の調製〕

第 1 表に示す化合物を第 1 表に示す量ステンレス反応缶に仕込み、250℃ に加熱し、生成した水を連続的に反応系外に除去した。続いて、触媒として三酸化アンチモンを 5.84 重量部加え、減圧度

を連続的に反応系外に除去した。続いて触媒として三酸化アンチモンを 5.84 重量部加え、減圧度を 0.5mmHg 以下に保って、280℃ で 4 時間重縮合反応を行い、高重合度のポリエステル樹脂を得た後、270℃ に降温し、第 2 表に示す化合物を第 2 表に示す量加え、密閉下で解重合反応によってポリエステル 7 及び 8 を得た。

各ポリエステルの特性値は第 3 表に示すとおりであった。

第 1 表 (重量部)

参考例	1	2	3	4	5	6	7	8
TPA	8300	16600	12450	16600	13280	11620		
IPA	8300		4150		3320	4980		
DMT							19400	17460
DMI								1940
EG		7440	9920	6820	5580	9300	3100	
NPG	520	4160		5200	7280		11440	16640
DEG						1060		
TP	16000		540	550				

(4) を 0.5mmHg 以下に保って、280℃ で 4 時間重縮合反応を行い、高重合度のポリエステル樹脂を得た後、270℃ に降温し、第 2 表に示す化合物を第 2 表に示す量加え、密閉下での解重合反応によってポリエステル 2 を得た。

参考例 3, 4〔ポリエステル(B)の調製〕

第 1 表に示す化合物を第 1 表に示す量ステンレス反応缶に採り、250℃ に加熱して、生成する水を反応系外に除去した。続いて、触媒として三酸化アンチモンを 5.84 重量部加え、減圧度を 1.0～0.5mmHg に保って、270℃ で 2 時間重縮合反応を行いポリエステル 3 及び 4 を得た。

参考例 5, 6〔ポリエステル(B)の調製〕

使用する化合物の種類又は使用量を第 1 表及び第 2 表に示すごとく変えた以外は参考例 2 と同様にしてポリエステル 5 及び 6 を得た。

参考例 7, 8〔ポリエステル(B)の調製〕

第 1 表に示す化合物を第 1 表に示す量、さらに触媒として酢酸亜鉛 4.39 重量部をステンレス反応缶に採り、220℃ に加熱し、生成したメタノール

第 2 表 (重量部)

参考例	2	5	6	7	8
TP	1410	540	670	740	670
NPG				120	

第 3 表

ポリエステル	1	2	3	4	5	6	7	8
平均重合度	48	9.7	23.3	25.5	24.2	20.9	13.7	20.8
[OH](g eq^{-1})	4550	1410	590	570	510	660	770	610
軟化点(℃)	73	70	79	86	86	78	77	80
ゲル化時間(分)	4.1	7.7	6.7	9.0	10.1	6.9	11.0	18.0

実施例 1～7, 比較例 1～4

第 4 表及び第 5 表に示すポリエステル、硬化剤、レベリング剤、ベンゾイン及び酸化チタンを第 4 表及び第 5 表に示す割合で採り、FM 20 B 型ヘンシェルミキサー（三井三池製作所製）でドライブレンドした後、PR-42 型コニーダー（プス社製）を用い 100℃ で溶融混練し、冷却、粉碎後、145 メッシュの全網で分離して 145 メッシュ以下

の粉体塗料を得た。

(5)

得られた粉体塗料を、リン酸亜鉛処理鋼板上に膜圧が50～60 μ mになるように静電塗装して200℃で20分間焼付を行った。

各塗膜性能を評価して第6表及び第7表に示す結果を得た。

第4表

(重量部)

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
ポリエステル1	20	20	20	14	20		
2						23	23
4	47						
5		48					
7			45	56		53	
8					47		55
ブロックイソシアネート①	33	32	35	30	33	24	22
レベリング剤②	1	1	1	1	1	1	1
酸化チタン	50	50	50	50	50	50	50
ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
t _A - t _B (分)	4.9	6.0	6.9	6.9	13.9	3.3	10.3

第6表

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
平滑性	良好	←	←	←	←	←	←
60°鏡面光沢度(%)	30	9	6	25	4	60	52
耐摩性(μm)	>50	45	>50	>50	>50	>50	>50
エンピツ硬度	H	2H	2H	2H	2H	F	HB
促進耐候性	異常なし	←	←	←	←	←	←

第7表

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
平滑性	良好	←	←	←	←	-
60°鏡面光沢度(%)	72	83	98	85	93	90
耐摩性(μm)	35	45	>50	40	30	>50
エンピツ硬度	2H	H	F	F	3H	HB
促進耐候性	異常なし	←	←	←	←	←

(1) 1/2 inφ 500φ

第5表

(重量部)

	比 較 例					
	1	2	3	4	5	6
ポリエステル1	20	20			39	4
2				24		
3	47			57		
4			26			
6		46				
7					10	75
8			60			
ブロックイソシアネート①	33	34	14	19	51	21
レベリング剤②	1	1	1	1	1	1
酸化チタン	50	50	50	50	50	50
ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
t _A - t _B	2.6	2.8	9.0	1.0	6.9	6.9

(1) ヒュルス社製 商品名 B-1530

(2) BASF社製 商品名 アクロナール4F

第5表から明らかなように、比較例1～6はポリエステル(A)、④のゲル化時間差(|t_A - t_B|)や水酸基価、あるいはその配合比が本発明において限定した範囲を外れるので、艶消し、半艶消し効果が劣るのに対し、実施例1～7は艶消し、半艶消し効果が優れるとともに、機械的強度、外觀のバランスがとれた良好な塗膜を与える。

(発明の効果)

本発明によれば、簡便に、機械的強度に優れた完全艶消しあるいは半艶消しの塗面となしうる粉体塗料用樹脂組成物を得ることができる。

特許出願人 日本エステル株式会社
代理人 児 玉 雄 三